

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-237570

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J	1/74		H 0 1 J	1/74
C 0 1 B	13/18		C 0 1 B	13/18
C 0 1 G	1/00		C 0 1 G	1/00
	30/00			30/00
	37/00			37/00
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-65208

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(71) 出願人 000238256

浮間合成株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72) 発明者 中島 啓二

東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 香奈子

東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブラックマトリックス用着色組成物、ブラックマトリックスの製造方法及び遮光性ブラックマトリックスを付した発光型フラットパネルディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルに遮光性ブラックマトリックスを形成すること、及び該遮光性ブラックマトリックスを付した発光型フラットパネルディスプレイパネルを提供すること。

【解決手段】 発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルの基板にブラックマトリックスを形成させるための遮光性顔料含有着色組成物において、使用される遮光性顔料が二種以上の金属の酸化物からなり、スピネル型或は逆スピネル型の結晶構造をとる複合酸化物黒色顔料であることを特徴とするブラックマトリックス用着色組成物。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルの基板にブラックマトリックスを形成させるための遮光性黒色顔料含有着色組成物において、使用される遮光性黒色顔料が二種以上の金属の酸化物からなり、スピネル型或は逆スピネル型の結晶構造をとる複合酸化物黒色顔料であることを特徴とするブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項2】 複合酸化物黒色顔料が銅、クロム、鉄、マンガン、コバルト、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、アンチモン、チタン及びバリウムからなる群から選ばれた二種以上の金属を主金属成分とする複合酸化物である請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項3】 複合酸化物黒色顔料が銅とクロムを主金属成分とする複合酸化物黒色顔料、銅とマンガンとを主金属成分とする複合酸化物黒色顔料、銅と鉄とマンガンを主金属成分とする複合酸化物黒色顔料、コバルトとクロムと鉄を主金属成分とする複合酸化物黒色顔料、コバルトとクロムと鉄とマンガンを主金属成分とする複合酸化物黒色顔料、コバルトとニッケルとクロムと鉄を主金属成分とする複合酸化物黒色顔料からなる群から選ばれた複合酸化物黒色顔料の単独あるいは混合物、或は褐色、緑色、青色、黒色の複合酸化物顔料からなる群から選ばれた複合酸化物顔料の黒色ないし暗色混合物である請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項4】 複合酸化物黒色顔料が、構成金属成分の金属酸化物、水酸化物及び／又は炭酸塩を乾式で混合し、次いで焼成処理を行って得られた複合酸化物である請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項5】 複合酸化物黒色顔料が、構成金属成分の金属塩を水中に溶解し、アルカリ剤によって金属酸化物、水酸化物及び／又は炭酸塩からなる化合物の共沈を作り、次いで焼成処理を行って得られた複合酸化物である請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項6】 複合酸化物黒色顔料が、構成金属成分の金属塩を水中に溶解し、アルカリ剤の添加によって中和、析出させ、析出と同時に又は析出後に液相中で酸化処理し、次いで焼成処理を行って得られたBET比表面積が約40m²/g以上の複合酸化物である請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項7】 複合酸化物黒色顔料の製造での焼成処理が約400℃以上である請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項8】 複合酸化物黒色顔料の表面が無定形シロカ及び／又は低融ガラス質からなる被覆材料で表面処理されている請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項9】 複合酸化物黒色顔料の熱溶融性バインダ

ーとして低融ガラスフリットを混合してなる請求項1に記載のブラックマトリックス用着色組成物。

【請求項10】 発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルの基板上に遮光性顔料含有着色組成物によりブラックマトリックスを形成する製造方法において、使用される遮光性顔料が二種以上の金属の酸化物からなり、スピネル型或は逆スピネル型の結晶構造をとる複合酸化物黒色顔料であることを特徴とするブラックマトリックスの製造方法。

10 【請求項11】 複合酸化物黒色顔料の熱溶融性バインダーとして低融ガラスフリットを混合し、約450℃～900℃にて有機質バインダーを燃焼し、除去すると共にガラス質バインダーを熱溶融させ、複合酸化物黒色顔料を固着する工程を含んでなる請求項10に記載のブラックマトリックスの製造方法。

【請求項12】 表示パネルの基板上に遮光性顔料含有着色組成物により形成された遮光性ブラックマトリックスを付した発光型フラットパネルディスプレイパネルにおいて、使用される遮光性顔料が二種以上の金属の酸化物からなり、スピネル型或は逆スピネル型の結晶構造をとる複合酸化物黒色顔料であることを特徴とする発光型フラットパネルディスプレイパネル。

【請求項13】 複合酸化物黒色顔料が低融ガラス質バインダーで溶融、固着されてなる請求項12に記載の発光型フラットパネルディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はテレビジョン、テレビジョン電話等の家庭用、事務用受像機器、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ等の事務用機器、ファクトリーオートメーション機器、店舗用自動制御機器、計測機器等のディスプレイに使用されるフルカラー及びモノカラー発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルに遮光性ブラックマトリックスを形成するために使用される黒色ないし暗色の着色組成物、該ブラックマトリックスの製造方法及び該遮光性ブラックマトリックスを付した発光型フラットパネルディスプレイパネルに関する。

40 【0002】更に詳しくは、本発明は、プラズマディスプレイ、蛍光表示ディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、カソードレイチューブカラーディスプレイパネル等の発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルの基板にブラックマトリックスを形成させるための遮光性顔料含有着色組成物において、遮光性顔料として、優れた着色力及び遮光性等の特性及び耐紫外線性、耐光性、耐熱性等の優れた堅牢性を有する複合酸化物黒色顔料を、必要に応じてそのBET比表面積が約40m²/g以上になることを目安にして一次粒子を微粒子化することによって、着色力、黒度ないし光学密度の向上、遮光性の向上及び分散安定性の向上等が図られる。

【0003】更に必要に応じて、その表面を無定形シリカ、低融ガラス質等の被覆材料で表面処理をすることによって着色組成物における分散性、分散安定性等の特性や低融ガラス質バインダーへの親和性向上によるガラス基板への密着性等を改良して使用するブラックマトリックス用着色組成物、それを使用した遮光性ブラックマトリックスの製造方法及びその方法で製造した遮光性ブラックマトリックスを付した発光型フラットパネルディスプレイパネルに関する。

【0004】

【従来の技術】従来、テレビジョン、テレビジョン電話等の家庭用、事務用受像機器、ファクトリーオートメーション機器、店舗用自動制御機器、計測機器等のディスプレイに使用される発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルは、ガラス板等の基板上にモノカラーの場合は白色或はオレンジ色等の発光素子の画素パターンを、又、フルカラー表示の場合は赤色（以下Rと称す）、緑色（以下Gと称す）及び青色（以下Bと称す）の発光素子よりなる3原色のモザイク状又はストライプ状等の画素パターンを印刷又はフォトリソグラフィ法等により形成されたものであるが、それらの発光画素の分離性や鮮明性、特にフルカラー表示の場合はR、G及びBの3色の発光の分離性や鮮明度に難点があるため、R、G及びBの3色にブラックマトリックスを加えて上記の問題点を解決する試みがなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般にフラットパネルディスプレイに使用されるガラス基板上に黒色被覆を形成する方法としてはクロム等の金属を蒸着する方法と黒色着色剤をコーティングする方法とがあるが、前者はコスト高で工程が複雑で生産性が向上しないことや、設備等が大型で高価になる欠点がある。黒色着色剤に使用される黒色素としては通常使用されるものは黒色染料、黒色の配合染料、有機顔料、カーボンブラック等であるが、発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルのブラックマトリックスの形成には高温の焼き付け工程があるため使用できない。又、無機系黒色顔料として鉄黒、チタン黒があるが、鉄黒は高温の焼き付けすることにより褐色ないし茶色の酸化鉄であるべんがらに変化し、又、チタン黒は同様に白色の酸化チタンに変化し、高温での耐熱性を要求されるブラックマトリックス用色素としては使用できない。

【0006】本発明は、焼成温度に耐える高温耐熱性と優れた遮光性を有する黒色顔料を使用して分散性、分散安定性の優れ、塗布適性に優れた黒色着色組成物を製造し、それを用いて発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルに遮光性ブラックマトリックスを形成すること、及び該遮光性ブラックマトリックスを付した発光型フラットパネルディスプレイパネルを提供する事を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、紫外線によって励起されたR、G、B三原色蛍光体の発光やR、G、B三原色の発光ダイオードの発光や放電ガスによる発光等の発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルに対して画素の分離性や鮮明性等を向上させるためのブラックマトリックス用として遮光性を有する顔料を種々検討した結果、特定の無機顔料が上記の問題解決に有効な手段を与えることを見出し本発明を完成した。

10 【0008】即ち、本発明は、発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルの基板にブラックマトリックスを形成させるための遮光性顔料含有着色組成物において、使用される遮光性顔料が二種以上の金属の酸化物からなり、スピネル型或は逆スピネル型の結晶構造をとる複合酸化物黒色顔料であることを特徴とするブラックマトリックス用着色組成物、該着色組成物を使用するブラックマトリックスの製造方法及びその結果得られるブラックマトリックスを付した遮光性発光型フラットパネルディスプレイパネルである。

20 【0009】本発明においては、情報表示の方式として発光型表示素子を用いたフラットパネルディスプレイ、例えば、プラズマディスプレイ、蛍光表示ディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、カソードレイチューブカラーディスプレイパネル等を発光型フラットパネルディスプレイと総称し、又、これらの表示パネルのブラックマトリックスを形成させる基板をガラス基板と総称する。

30 【0010】一般に黒色着色剤に使用される黒色素としては黒色染料、黒色の配合染料、有機顔料、カーボンブラック等があるが高温の焼き付け工程があるため使用できない。又、無機系黒色顔料として鉄黒及びチタン黒があるが、鉄黒はマグネタイトとも呼ばれ磁性を有しているため、顔料粒子が磁性によって凝集する傾向があり、着色組成物を製造する際に分散が困難かつ分散してもすぐ凝集する傾向にあり経時的にも分散安定性が劣り、着色力も低く、加熱することにより黒色顔料が褐色ないし茶色の酸化鉄であるべんがらに変わるという欠点を有しており、又、チタン黒は同様に300℃～350℃で白色の酸化チタンに変わるという欠点を有しており、共に高温での耐熱性を要求されるブラックマトリックス用色素としては使用できない。

40 【0011】これに対して、本発明において使用される複合酸化物黒色顔料は2種類以上の金属の酸化物からなる顔料で高温で焼成して作られており、顔料として耐薬品性、耐熱性、耐光性等の諸性質に優れ、優れた着色力と遮光性を有し、又ワニス中で分散性も良好であり、保存安定性にも優れており、且つ感光性樹脂中に配合してもカーボンブラック顔料に比べその光硬化性をほとんど阻害しないという特長を有している。特に耐熱性については他の黒色顔料に比べて優れており、約800℃ま

で安定に使用され、発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルのブラックマトリックス形成の高温の焼き付け工程に対しても安定であり、最も適切な顔料である。

【002】

【発明の実施の形態】次に好ましい発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。又、本発明において、表示パネルは、背面（リア）ガラス基板上にフルカラー表示の場合は赤色、緑色及び青色の発光素子よりなる3原色のモザイク状又はストライプ状等の画素パターンを形成させ、又、モノカラーの場合は白色或はオレンジ色等の発光素子の画素パターンを形成させたものであるが、これらの発光色の分離性や鮮明性を上げて視覚的に見やすくするために前面（フロント）ガラス基板上にそれらの画素に対応させて画素間にブラックマトリックスを挿入するものである。

【0013】本発明のブラックマトリックス用着色組成物は、後述する如く複合酸化物黒色顔料を感光性あるいは非感光性樹脂ワニス等に練肉分散させたものであり、従来公知の方法に準じて発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルのガラス基板等にパターンを形成することにより、所望のブラックマトリックスを形成することが出来る。

【0014】本発明のブラックマトリックス用着色組成物に使用される複合酸化物黒色顔料について説明する。複合酸化物黒色顔料は二種以上の金属の酸化物からなる複合酸化物黒色顔料であって、銅、クロム、鉄、マンガ、コバルト、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、アンチモン、チタン及びバリウムからなる群から選ばれた二種以上の金属を主金属成分とする金属酸化物で、結晶構造としてはスピネル型或は逆スピネル型である。

【0015】更に具体的な複合酸化物黒色顔料としては銅とクロムを主金属成分とした複合酸化物黒色顔料、銅とマンガンを主金属成分とした複合酸化物黒色顔料、銅と鉄とマンガンを主金属成分とした複合酸化物黒色顔料、コバルトとクロムと鉄を主金属成分とした複合酸化物黒色顔料、コバルトとクロムと鉄とマンガンを主金属成分とする複合酸化物黒色顔料、コバルトとニッケルとクロムと鉄を主金属成分とした複合酸化物黒色顔料等の単独あるいは混合物が挙げられる。

【0016】本発明のブラックマトリックスの遮光性顔料としては画素の可視光部分を充分に遮光できる複合酸化物であれば黒色でない有彩色の色調の複合酸化物顔料であっても単独あるいは配色されて使用される。配色に際してはこれらの有彩色顔料の混合のほか上記の黒色顔料の併用も好ましい。配色の色としては可視光の吸収をより完全にするために黒色、暗灰色ないし暗有彩色が望ましい。

【0017】これらに使用される有彩色複合酸化物顔料としては、複合酸化物青色顔料としてC. I. ビグメン

トブルー28（コバルト-アルミニウム系）、36（コバルト-アルミニウム-クロム系）、複合酸化物緑色顔料としてC. I. ビグメントグリーン26（コバルト-アルミニウム-クロム系）、50（チタン-ニッケル-コバルト-亜鉛系）、複合酸化物褐色顔料としてC.

1. ビグメントブラウン33（鉄-亜鉛-クロム系）、34（鉄-ニッケル-アルミニウム系）等の複合酸化物顔料が挙げられる。これらの顔料も本発明においては複合酸化物黒色顔料の表現に含まれるものとする。

10 【0018】複合酸化物黒色顔料の製造方法である乾式合成法、湿式合成法及び湿式酸化法及びそれらの方法による顔料の特性について述べる。乾式合成法は構成金属成分の酸化物等を混合焼結させる合成法であり、構成金属成分の酸化物、水酸化物又は炭酸塩を均一に混合し、約600℃以上の所定温度で焼成し、次いで焼結した粗大粒子を強力な粉碎機により粉碎し顔料化する製造法であり、顔料の一次粒子は平均粒子径が約0.3~0.7μmで、顔料のBET比表面積は5m²/g程度である。

20 【0019】又、湿式合成法は構成金属成分の塩をアルカリ剤により酸化物、水酸化物又は炭酸塩のような熱処理により酸化物となる化合物の共沈を作り、これを焼成し、粉碎して顔料化する製造法であり、顔料の一次粒子の平均粒子径は約0.1~0.4μmで、BET比表面積では約25m²/g以下である。

30 【0020】又、湿式酸化法と呼称される新しい合成法があり、銅、クロム、鉄、マンガ、コバルト、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、アンチモン、チタン及びバリウム等から選ばれた二種以上の金属塩を水中に溶解し、アルカリ剤の添加によって中和、析出させ、析出と同時に又は析出後に液相中で中に含まれる多原子価金属の小さい原子価の金属水酸化物を大きい原子価に酸化処理し、次いで焼成処理、例えば約400℃~650℃の焼成処理を行い、顔料化する製造法であり、得られた顔料のBET比表面積が約40m²/g以上であり、一次粒子の平均粒子径としては約0.01~0.1μmである。

40 【0021】上記した如く合成の方法によって得られた顔料の平均粒子径やBET比表面積が異なっている。乾式法や湿式法による顔料のように粒子径の大きい顔料の方がワニスに分散させて着色コーティング剤にした時の顔料の含有率が高く出来、又はほぼ同じ顔料含有量では着色コーティング剤の粘度を低くすることが出来る。又、これら複合酸化物黒色顔料は無機顔料であることからその着色力はどうしても有機系顔料に劣り、又、比重が高いことから保存中の顔料の沈降が避けられなかったが、湿式酸化法のようにそのBET比表面積が約40m²/g以上になることを目安にして一次粒子を平均粒子径としては約0.01~0.1μmに微粒子化した顔料は顔料の着色力、黒度ないし光学密度の向上、分散安定性及

び沈降安定性の向上等が図られる。

【0022】前記した湿式酸化法について好ましい実施態様を述べると、複合酸化物黒色顔料の各構成元素の塩は硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物、酢酸塩等従来複合酸化物顔料を製造する時に使用されているものは全て使用することができる。混合塩水溶液の濃度は約5～50重量%程度の濃度とするのが適当である。アルカリ剤は苛性ソーダ等の苛性アルカリが良い。酸化処理の場合の混合金属水酸化物沈殿の濃度は低い方が酸化効率が高くなるため微細化に効果があり、主要金属塩基準で0.05～0.5モル/リットルが適当である。反応及び酸化処理の際のpHは7～13の範囲が適当である。合成温度は20～40℃の範囲が好ましく、熟成温度は70～100℃の範囲が好ましい。

【0023】沈殿された混合金属水酸化物の例えば2価の金属イオンを3価の金属イオンに酸化処理するように多原子価金属イオンの低原子価から高原子価に酸化処理することが必須要件であり、使用する酸化剤としては過酸化水素、過酸化ソーダや塩素酸ソーダ等を添加したり及び/又は空気や酸素ガスをバブリングする等いずれの酸化剤でも良いが、酸化によって不純物を生じない酸化剤例えば過酸化水素水、空気や酸素ガスが好ましい。乾燥物の焼成は酸化性雰囲気下で400～650℃の温度で30分～1時間焼成し完全なスピネル構造を得る。これによって得られた複合酸化物黒色顔料はBET比表面積が約40m²/g以上の複合酸化物である。

【0024】この方法によれば、沈殿された混合金属水酸化物を水相中で酸化処理することにより比較的低温の焼成温度でも単一スピネル構造を有する一次粒子を微粒化することが出来、顔料はソフトな粒子であって乾式

粉碎、湿式磨砕が容易である特長も有している。

【0025】上記の複合酸化物黒色顔料は焼成顔料であることから、耐熱性、耐光性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、更に高い隠蔽力等優れた特性を有している。更に必要に応じて、上記したこれらの複合酸化物黒色顔料の表面を無定形シリカ及び/又は低融ガラス質等の被覆材料で表面処理することが出来る。それによって、顔料に荷電性等の特性を付与することができ、着色組成物の製造や保存時においてもワニス中での分散性も良好になり、又、保存後の再分散性、分散安定性等も改

良された。又、低融ガラスバインダーへの親和性向上によるガラス基板への焼き付けが良くなる。

【0026】上記の無定形シリカ、低融ガラス質、それらの混合物等の無機表面処理性化合物による表面処理は従来公知のこれらシリカ或はガラスコーティングの形成方法により行われる。例えば、上記の黒色複合酸化物黒色顔料を水中に微細に分散させ、これに珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等の水溶液に、場合によりそれに硝酸鉛水溶液を加えた液と希硫酸水溶液を同時に滴下ないし流下して添加し、攪拌する方法、又、これら顔料をエタ

ノール等の溶媒中に微細に分散させ、これにテトラエチルオルソシリケートやテトラメチルオルソシリケート等、場合によりそれに有機鉛を添加し、加水分解反応及び縮合反応させる方法によって得られる。生成した複合酸化物黒色顔料においては、黒色顔料の表面は無定形シリカ、低融ガラス質、それらの混合物でほぼ均質に表面処理される。生成した複合酸化物黒色顔料は処理を行った後、可溶性の塩類や水可溶分を除くために十分に水洗し、乾燥後使用される。

【0027】この無定形シリカ、低融ガラス質、それらの混合物の処理量は黒色顔料の表面が被覆される量が必要であり、100部当たり1～100重量部、好ましくは3～50重量部の割合で処理される。顔料粒子の粒子径および比表面積の大小によりそれに見合った量で処理することが望ましく、顔料の吸油量を目安としてもよい。又、これらの被覆は同一の黒色顔料に対して多重に行ってもよい。

【0028】被覆した無定形シリカ、低融ガラス質あるいはそれらの混合物の量が過小であると分散性や分散安定性等の改良が不十分であり、過剰であると顔料の含有率が下がるために所望の着色度を確保するために多量の表面処理顔料を必要とする。複合酸化物黒色顔料の特長の一つは、顔料が高温で焼成されてつくられた特定の結晶構造を持つ複合金属酸化物からなっているため耐熱性が高く、有機物が燃焼する温度に於ても十分変化しないで耐えることである。従って、ブラックマトリックスをパターン化した後に焼成方法で製造する場合においては、上記の複合酸化物黒色顔料の無機系バインダーとして低融ガラスフリット成分等、エトキシシリカ等の有機シリカに有機鉛を加えたもの等が使用することが出来る。

【0029】低融ガラスフリット成分としては例えば、酸化鉛・酸化けい素・酸化ホウ素を主成分とする鉛ほうけい酸系ガラスの微細粉末であり、その組成により約焼成温度が500℃の低温焼成ガラスフリットから約700℃の高温焼成のガラスフリットがあり、それらは副成分として酸化ナトリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化リチウム、酸化アルミニウム等が加えられたものである。ブラックマトリックス用着色組成物は前記複合酸化物黒色顔料をガラス基板への塗布方法、パターンの形成方法によって着色組成物の構成、ワニス、添加剤類が決められる。

【0030】上記着色組成物を用いてブラックマトリックスを形成する方法としては、孔版スクリーン印刷、凹版グラビア印刷、オフセット凹版印刷、オフセット平版印刷、凸版印刷等の各種印刷法、電着塗装法、電子印刷法、静電印刷法、熱転写法等が挙げられる。

【0031】感光性の着色組成物を使用してフォトリソグラフィ法でブラックマトリックスを形成する方法としてはスピンコーティングやロールコーティング等による

全面塗布した後フォトリソグラフィによる方法、印刷法や熱転写法等により粗パターンを形成した後フォトリソグラフィにより精密なパターンを形成する方法等が使用される。着色組成物として複合酸化物黒色顔料或は更に上記した無機系バインダーを分散させるためのワニスとしては、上記した塗布方法、パターン形成方法によってそれぞれ適する従来公知の非感光性及び感光性のワニス

が用いられる。
【0032】非感光性のワニスとしては孔版スクリーンインキ、凹版グラビヤインキ、オフセット凹版インキ、
10 オフセット平版インキ、凸版インキ等の印刷インキに使用するワニス、電着塗装に使用するワニス、電子印刷や静電印刷の現像剤に使用するワニス、熱転写リボンに使用するワニスであり、感光性のワニスとして例えば、紫外線硬化型インキ、電子線硬化型インキ等に用いられる感光性樹脂ワニス等で、更に上記した塗布方法及びフォトリソグラフィの方法等により適したワニスが使用できる。

【0033】非感光性の樹脂コーティング剤の樹脂バインダーの例としては、セルロースアセテートブチレート
20 系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、スチレン系（共）重合体、ポリビニルブチレート系樹脂、アミノアルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ樹脂変性ポリエステル樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリルポリオールウレタン系樹脂、可溶性ポリアミド系樹脂、可溶性ポリイミド系樹脂等、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、スチレン-マレイン酸エステル系共重合体の水溶性塩、（メタ）アクリルエステル系（共）重合体の水溶性塩、水溶性アミノアルキッド系樹脂、水溶性アミノ樹脂変性ポリエステル樹脂、水溶性ポリアミド系樹脂等が挙げられ、単独あるいは組み合わせて使用される。前記複合酸化物黒色顔料と上記のバインダーを従来公知の方法により、混合、分散混練することにより本発明の着色組成物が得られる。

【0034】感光性の樹脂ワニスとしては例えば、紫外線硬化性インキ、電子線硬化性インキ等に用いられる、特にフォトリソグラフィとエッチングによるパターン形成方法に使用されている感光性の樹脂ワニスである。例えば感光性環化ゴム系樹脂、感光性フェノール系樹脂、感光性（メタ）アクリル系樹脂、感光性スチレン-
40 （メタ）アクリル系樹脂、感光性ポリアミド系樹脂、感光性ポリイミド系樹脂、感光性の不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル系アクリレート樹脂、ポリエポキシ系アクリレート樹脂、ポリウレタン系アクリレート樹脂、ポリエーテル系アクリレート樹脂、ポリオール系アクリレート樹脂等に反応性希釈剤として従来公知の多官能性アクリル単量体必要に応じて有機溶媒や水系媒体が加えられたワニス

が挙げられる。
【0035】前記の複合酸化物黒色顔料と上記のワニスにベンゾインエーテル、ベンゾフェノン等の光重合開始

剤を加え、従来公知の方法により混練することにより、本発明のコーティング剤タイプの感光性着色組成物とすることができる。上記の感光性樹脂コーティング剤を用いてブラックマトリックスを形成する場合には、該コーティング剤をスピンコート、ロールコート等のコーティング方式により透明基板上に均一に塗布し、予備乾燥後フォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯を使用し露光を行う。次いで現像及び洗浄を行い、必要に応じポストベークを行うことによりブラックマトリックスを形成することが出来る。又上記の光重合開始剤に変えて熱重合開始剤を使用して熱重合性着色組成物とすることができる。

【0036】上記の複合酸化物黒色顔料着色組成物において顔料に対する有機バインダーの割合は、顔料100部に対し、有機バインダー5部～300部、好ましくは10部～約200部の範囲である。又、前記した無機バインダーである低融ガラスフリットを用いて焼成する方法に於ては、顔料に対する無機バインダーの割合は、顔料100部に対し、無機バインダー5部～200部、好ましくは10部～約100部の範囲であり、ベーク温度としては有機バインダーが全量燃焼してなくなり、且つ無機バインダーが熔融して複合酸化物黒色顔料を固着する条件であり、約450～900℃が望ましい温度条件である。

【0037】上記の如くして形成されたブラックマトリックスは、発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルとしてモノクロミックディスプレイパネルとしても使用されるが、カラープラズマディスプレイパネル、蛍光表示カラーディスプレイパネル、発光ダイオードカラーディスプレイパネル、カソードレイチューブカラーディスプレイパネル等のカラーディスプレイの色のしみ或いは色の重なり合いを避ける手段として使用され、鮮明でくっきりとした画像を生じるカラーディスプレイに特に好適である。

【0038】本発明の発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルの及びその製造方法は、上記の複合酸化物黒色顔料含有着色組成物を上記の如くブラックマトリックスの形成に使用することを特徴としたものである。例えば、カラープラズマディスプレイの表示パネルの製造の例について示す。複合酸化物黒色顔料含有着色組成物を用いて前面ガラス基板上に前記した方法でブラックマトリックスの格子状のパターンを形成させ、次いで透明電極、金属電極、透明誘電体層、ストライプ隔壁、シール層、酸化マグネシウム層を形成させる。後面ガラス基板上にはデータ電極、白色誘電体層、ストライプ隔壁、青色、緑色及び赤色の蛍光体層、シール層を形成させる。加工された前面ガラス基板及び後面ガラス基板を組み立て、封着、排気、ガス封入の各工程を行い、組み立てられた回路部と接続して表示パネルとする。

【0039】発光型フラットパネルディスプレイの表示

パネルのR、G及びB画素を形成するための着色組成物及び形成方法は、従来公知のものでよく、例えばカラープラズマディスプレイパネルに使用する蛍光体顔料の好ましい例としては、例えば、赤色蛍光体として(Y, Gd)BO₃:Eu等、緑色蛍光体としてBaAl₁₂O₁₉:Mn、Zn₂SiO₄:Mn等、青色蛍光体としてBaMgAl₁₄O₁₇:Eu²⁺、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu等が挙げられ、又、発光ダイオードとしてはInGaAs系青色発光ダイオード、GaAlAs系赤色発光ダイオード、GaP系緑色発光ダイオード等が挙げられ

【0040】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

湿式合成法により銅-鉄-マンガン系複合酸化物黒色顔料を合成する。硫酸銅120部、硫酸鉄7水塩104部及び硫酸マンガン170部を計りとり約800部の水に完全に溶かして混合塩水溶液とする。次に沈殿剤として

【0041】別に水800部を準備し、26℃にて攪拌しながら上記の混合塩水溶液と苛性ソーダ水溶液とを同時に滴下し、約30分から1時間かけて沈殿反応を完了させる。濾過し水洗して可溶性塩を十分に洗い流し濾過ケーキを得、100℃～120℃の温度にて8時間以上乾燥させる。この乾燥物を520℃で1時間酸化雰囲気にて焼成する。得られた銅-鉄-マンガン系複合酸化物よりなるC. I. ピグメントブラック26顔料の一次粒子の平均粒子径は0.1μmであり、BET表面積は25m²/gであった。

【0042】上記の銅、鉄及びマンガン系複合酸化物黒色顔料36部及び低融ガラスフリット24部をスクリーン印刷インキ用調合ワニス35部及びインキソルベント5部と混合し、三本ロールを用いて混練して十分に分散させた。スクリーン印刷インキ調合ワニスはエチルヒドロキシエチルセルロース、ロジンのペンタエリスリトールエステル、石油系ソルベント、セロソルブを主成分とするものである。

【0043】プラズマディスプレイの表示パネル用のブラックマトリックスとしての性能を調べるために上記黒色インキをワイヤーバーコーターを用いて、ガラス基板上に乾燥前3μの厚さで全面に塗布し、200℃にて乾燥し、次いで焼成炉にて空气中550℃で1時間焼成し、有機質成分を燃焼させた。得られた黒色塗膜の光学密度は3.2を示し、遮光性が高く、又、ガラス基板との密着性に優れ、ブラックマトリックス用遮光材料として優れた性能を有することが示された。

【0044】次いで、ブラックマトリックスを有するブ

ラズマディスプレイ表示パネルをつくった。上記黒色インキを用いて、スクリーン印刷機にて前面(フロント)ガラス基板上に格子状のパターンを印刷した。それを200℃にて乾燥し、次いで焼成炉にて空气中550℃で1時間焼成し、有機質成分を燃焼させ、ブラックマトリックスを形成させた。次いで、透明電極、金属電極、透明誘電体層、ストライプ隔壁、シール層、酸化マグネシウム層を形成させた。後面(リア)ガラス基板上にはデータ電極、白色誘電体層、ストライプ隔壁、青色、緑色及び赤色の蛍光体層、シール層を形成させた。上記で得られた加工された前面ガラス基板及び後面ガラス基板を組み立て、封着、排気、ガス封入の各工程を行い、組み立てられた回路部と接続してカラープラズマディスプレイ表示パネルとした。

【0045】得られたカラープラズマディスプレイ表示パネルは、青色、緑色及び赤色の蛍光体の各発光色が前面ガラス基板上に格子状のブラックマトリックスによって分離されて光り、色の純度、コントラストが高く、輝度に優れた鮮明な画像を形成することが出来る。

【0046】実施例2

実施例1で使用した銅-鉄-マンガン系複合酸化物黒色顔料をシリカ質で表面処理を行った。実施例1の黒色顔料を500部採り、珪酸ナトリウム水溶液(無水珪酸として29%)3部、水1000部を加えて湿潤させ、スチールボールを充填したアトライターで均一で流動性のあるスラリーになるまで充分に分散させる。得られたスラリーを網を通してスチールボールと分離し、水で希釈して10,000容量部とした。

【0047】別に珪酸ナトリウム水溶液(無水珪酸として29%)380部を水で希釈して1700容量部とした。又、3.30%硫酸水溶液1700部を準備した。顔料分散液を90℃に加熱し、希水酸化ナトリウム水溶液の添加によりpHを10.0に調整した。そこへ上記の希釈珪酸ナトリウム水溶液及び希硫酸水溶液を滴下して添加した。滴下量は反応液がアルカリ性を保つように制御して添加した。上記の両液の添加終了後1時間攪拌を続け、希硫酸を加えpHを6.5～7.0に調整する。次いでスラリーを濾過し、可溶性塩がなくなるまで洗浄し、乾燥し、シリカ表面処理黒色微粒子複合酸化物顔料600部を得た。シリカの処理量は顔料に対して約20%である。実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを有するプラズマディスプレイ表示パネルをつくった。

【0048】上記のシリカ表面処理黒色微粒子複合酸化物顔料40部及び低融点ガラスフリット10部をアルカリ現像タイプメタクリルエステル-メタクリル酸共重合樹脂20部、ペンタエリスリトールトリアクリレート7部、チエチレングリコールジアクリレート3部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート18部よりなる感光性樹脂ワニスに添加、混合し、ボールミル

を用いて分散させ、更に光重合開始剤2部を添加、混合して、UV硬化型のインキを調製した。

【0049】上記UV硬化型黒色インキをロールコーターを用いて、前面ガラス基板上に乾燥前3 μ mの厚さで塗布した。次いで60℃で5分間予備乾燥を行った。その後、格子状のパターンを有するフォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯250Wを用い、400mJ/cmの光量で露光を行ない不溶化させた。次いで炭酸ナトリウムを含む希イソプロピルアルコール水溶液を主成分とする現像剤で未露光部を洗い流し、60℃で乾燥を行い、格子状のパターンを得た。それを200℃にて加熱し、

次いで焼成炉にて空气中550℃で1時間焼成し、有機質成分を燃焼させ、ブラックマトリックスを形成させた。実施例1と同様にして前面、後面ガラス基板上に電極、誘電体層、隔壁、シール層、酸化マグネシウム層、青色、緑色及び赤色の蛍光体層を形成させ、両基板を組み立て、封着、排気、ガス封入し、回路部と接続してカラープラズマディスプレイ表示パネルとした。

【0050】得られたカラープラズマディスプレイ表示

パネルは、青色、緑色及び赤色の蛍光体の各発光色が前

面ガラス基板上に格子状のブラックマトリックスによっ

て分離されて光り、色の純度、コントラストが高く、輝

度に優れた鮮明な画像を形成することが出来る。

【0051】実施例3

微粒子タイプの銅-鉄-マンガン系複合酸化物黒色顔料

を合成し、更にシリカ質の表面処理を行った。硫酸銅1

20部、硫酸鉄7水塩104部及び硫酸マンガン170

部を計りとり約800部の水に完全に溶かして混合塩水

溶液とする。次に沈殿剤として苛性ソーダ240部を計

りとり約800部の水に溶解し水溶液を作る。別に水8

00部を準備し、26℃にて攪拌しながら上記の混合塩

水溶液と苛性ソーダ水溶液とを同時に滴下し、pH12

で沈殿反応を行う。滴下終了後pHを保ちながら35%

過酸化水素水を滴下し酸化処理を行う。酸化処理終了

後、液温を70℃にして1時間程度熟成を行う。濾過し

水洗して可溶性塩を十分に洗い流し濾過ケーキを得、1

00℃～120℃の温度にて8時間以上乾燥させる。こ

の乾燥物を520℃で1時間酸化雰囲気にて焼成する。

【0052】このようにして得られた顔料は一次粒子が

小さく粒子径は約0.01～0.06 μ mで、BET比

表面積は56m²/gであり、黒度、着色力のある、分

散性の良好な青みの黒色を示す銅-鉄-マンガン系微粒

子複合酸化物黒色顔料である。

【0053】上記で得られた微粒子複合酸化物黒色顔料

を実施例2と同様にしてシリカ質の表面処理を行った。

微粒子黒色顔料を珪酸ナトリウム水溶液、水を加えて湿

潤させ、スチールボールを充填したアトライターで均一

で流動性のあるスラリーになるまで充分に分散させる。

得られたスラリーを網を通してスチールボールと分離

し、水で希釈した。別に希釈珪酸ナトリウム水溶液及び

希硫酸水溶液を準備した。顔料分散液を90℃に加熱し、希水酸化ナトリウム水溶液の添加によりpHを10.0に調整した。そこへ上記の希珪酸ナトリウム水溶液及び希硫酸水溶液を滴下して添加した。添加終了後1時間攪拌を続け、希硫酸でpHを6.5～7.0に調整する。次いでスラリーを濾過、洗浄、乾燥し、シリカ表面処理黒色微粒子複合酸化物顔料を得た。シリカの処理量は顔料に対して約30%である。実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを有するプラズマディスプレイ表示パネルをつくった。

【0054】上記のシリカ表面処理黒色微粒子複合酸化物顔料35部及び低融点ガラスフリット10部をアルカリ現像タイプスチレン-メタクリルエステル-メタクリル酸共重合樹脂15部、ペンタエリスリトールトリアクリレート7部、デエチレングリコールジアクリレート3部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート28部よりなる感光性樹脂ワニスに添加、混合し、ボールミルを用いて分散させ、更に光重合開始剤2部を添加、混合して、UV硬化型の黒色カラーを調製した。

【0055】前面ガラス基板をスピンコーターにセットし、上記UV硬化型黒色カラーを200rpmで30秒、次いで500rpmで5秒間の条件でスピンコートし、乾燥前3 μ mの厚さで塗布した。次いで60℃で5分間予備乾燥を行った。その後、格子状のパターンを有するフォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯250Wを用い、400mJ/cmの光量で露光を行ない不溶化させた。次いで炭酸ナトリウムを含む希イソプロピルアルコール水溶液を主成分とする現像剤で未露光部を洗い流し、60℃で乾燥を行い、格子状のパターンを得た。それを200℃にて加熱し、次いで焼成炉にて空气中550℃で1時間焼成し、有機質成分を燃焼させ、ブラックマトリックスを形成させた。実施例1と同様にして前面、後面ガラス基板上に電極、誘電体層、隔壁、シール層、酸化マグネシウム層、青色、緑色及び赤色の蛍光体層を形成させ、両基板を組み立て、封着、排気、ガス封入し、回路部と接続してカラープラズマディスプレイ表示パネルとした。

【0056】得られたカラープラズマディスプレイ表示パネルは、青色、緑色及び赤色の蛍光体の各発光色が前面ガラス基板上に格子状のブラックマトリックスによって分離されて光り、色の純度、コントラストが高く、輝度に優れた鮮明な画像を形成することが出来る。

【0057】又、上記した実施例1、2、3において使用した銅-鉄-マンガン系複合酸化物黒色顔料に代えてコバルト-クロム-鉄系複合酸化物黒色顔料、コバルト-クロム-鉄-マンガン系複合酸化物黒色顔料、コバルト-ニッケル-クロム-鉄系複合酸化物黒色顔料又は鉄-亜鉛-クロム系複合酸化物褐色顔料/コバルト-アルミニウム-クロム系複合酸化物緑色顔料/コバルト-アルミニウム系複合酸化物青色顔料(10:7:3)配合

10

20

30

40

50

黒色顔料をそれぞれ使用し、上記と同様に優れたブラックマトリックスを有するカラープラズマディスプレイ表示パネルを得た。

【0058】

【効果】上記本発明によれば、遮光性顔料として優れた堅牢性、隠蔽力を有している複合酸化物黒色顔料あるいはその表面を無定形シリカ、低融点ガラス質、それらの混合物等からなるの被覆材料で処理している複合酸化物黒色顔料を含有する着色組成物は黒度、光学密度等の光*

* 学的性質に優れており、又、分散媒体中での分散安定性にも優れており、この複合酸化物黒色顔料含有着色組成物を発光型フラットパネルディスプレイの表示パネルの等のブラックマトリックスの形成に使用することにより、従来方法に比べより容易に且つ安価に、黒度、遮光性に優れ、耐熱性、耐紫外線性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性等の堅牢性に優れたブラックマトリックスが提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 45/00			C 0 1 G 45/00	
49/00			49/00	A
51/00			51/00	A
53/00			53/00	A
C 0 9 C 1/00			C 0 9 C 1/00	
3/04			3/04	
C 0 9 D 11/00			C 0 9 D 11/00	
G 0 2 B 5/00			G 0 2 B 5/00	B
5/20			5/20	
G 0 9 F 9/00	3 1 5		G 0 9 F 9/00	3 1 5 C
H 0 1 J 9/227			H 0 1 J 9/227	D
				F
11/00			11/00	B
17/04			17/04	
29/32			29/32	
// C 0 1 F 7/16			C 0 1 F 7/16	
C 0 9 K 11/64	C P P		C 0 9 K 11/64	C P P
11/78	C P K		11/78	C P K
11/79	C P R		11/79	C P R
(72)発明者 坂本 茂			(72)発明者 寺田 裕美	
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号			東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号	
大日精化工業株式会社内			大日精化工業株式会社内	
(72)発明者 中村 道衛			(72)発明者 中村 道衛	
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号			東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号	
大日精化工業株式会社内			大日精化工業株式会社内	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.